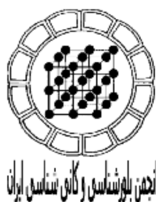
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی



سال سی ام، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۷۵۱ تا ۷۶۰

اثر اتیلن گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوکاتالیزوری فریت‌بیسموت

خدیجه حلفی، سید ابراهیم موسوی قهفرخی*، مرتضی زرگرشوشتری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۲/۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۴/۲۱)

چکیده: در این پژوهش، اثر روکنشگر در سطح (روکنشگر) بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوکاتالیزوری فریت بیسموت ساخته شده به روش گرمابی در دمای ۱۸۰ °C و غلظت ۴ مولار بررسی شد. روکنشگرهایی که در این پژوهش مورد بررسی شدند اتیلن گلیکول و سولفات دودسیل سدیم بودند. نتایج تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته با گروه فضایی$R3c$ هستند و هم‌چنین فریت‌بیسموت با خلوص بالا در دمای ۱۸۰ °C و غلظت ۴ مولار بدون حضور روکنشگر ساخته شد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) نشان داد که اندازه ذرات با حضور روکنشگر کاهش یافته است. هم‌چنین ویژگی‌های نوری و فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها نیز براساس طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-vis) بررسی شد. نتایج نشان داد که اندازه گاف نوری در حضور روکنشگر به حدود ۱٫۶ الکترون ولت کاهش یافته است. ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها نیز در رنگ قرمز کنگو در غلظت ۱۰ppm بررسی گردید و نتایج نشان داد که فریت‌بیسموت ساخته شده در حضور سولفات دودسیل سدیم بیشترین تخریب را داشته است.

واژه‌های کلیدی: *روکنشگر؛ چندفرو؛ فریت بیسموت؛ گرمابی؛ فوتوکاتالیزور.*

مقدمه

مواد چندفروئی موادی هستند که می‌توانند دو یا چند نظم فروئیکی را همزمان دارا باشند [۱]. نظم‌های فروئیکی شامل چهارنظم فرومغناطیس، فروالکتریک، فروکشسان و فروترویدی هستند. در بین مواد چندفروئی، فریت‌بیسموت با فرمول شیمیایی $BiFeO_3$ (BFO) به علت دارا بودن ویژگی چندفروئی در دمای اتاق بسیار مورد توجه قرارگرفته است. این ترکیب یک فروالکتریک قوی با دمای کوری $T_C = 1103$ K و یک پادفرومغناطیس با دمای نیل $T_N = 643$K است [۲]. مغناطش در این ماده ناشی از گشتاور مغناطیسی الکترون‌های جفت نشده در اربیتال d عنصر آهن و نظم فروالکتریک آن در اثر یون‌های Bi^{+3} است، به این‌صورت که در ساختار الکتریکی این یون‌ها، جفت الکترون‌های ناپیوندی 6s سهمی در پیوند شیمیایی ندارند و با منظم شدن در یک راستا باعث قطبش پذیری می‌شوند [۳]. هم‌چنین، ساختار بلوری این فریت به صورت پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته (ABO_3) با گروه فضایی $R3c$ است [۴]. به تازگی از فریت‌بیسموت بدلیل داشتن گاف نوری مناسب ev (۲٫۸- ۲٫۲) ، پایداری شیمیایی خوب و هم‌چنین قطبش الکتریکی ذاتی به عنوان یک فوتوکاتالیزور امیدوار کننده در ناحیه مرئی استفاده می‌شود [۵]. بنابراین فریت‌بیسموت با داشتن گاف کوچک می‌تواند به‌عنوان فوتوکاتالیزور نور مرئی و تولید کننده هیدروژن از تجزیه آب و آلاینده‌های آلی به کار رود. گسترش فوتوکاتالیزورهای کارآمد برای برنامه‌های کاربردی محیطی چون تصفیه هوا و تصفیه آب اهمیت ویژه‌ای دارند، زیرا نیازی به هیچ منبع انرژی خارجی به‌جز نور در آن‌ها نیست. در سال‌های اخیر، بسیاری از آزمایش‌ها نشان داده‌اند که فریت‌بیسموت می‌تواند به‌طور مؤثری آلاینده‌های آلی را از بین به‌برد. در مواد با مقیاس نانو،

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۶۱۳۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: Musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.13.3]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.751]

ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی وابستگی شدیدی به عواملی چون اندازه ذرات، میزان برهمکنش‌ها و روش‌های تهیه آنها دارند. از آن‌جاکه نانوذرات مغناطیسی اغلب انباشته و نزدیک به‌هم هستند، برهمکنش بین ذرات دو قطبی است. این تعامل می‌تواند اثر منفی بر کاربردآن‌ها داشته باشد. بنابراین، برای کاهش برهمکنش‌ها، اغلب سطح ذرات با ترکیب‌های غیر مغناطیسی و غیرفلزی چون روکنشگرها پوشانده می‌شود [۷،۶]. روکنشگرها از مولکول‌های با سرآب‌دوست و دم‌آب‌گریز تشکیل می‌شوند [۸]. از ویژگی تشکیل ریزواره‌های معکوس در محلول‌های آلی می‌توان برای کنترل رشد ذرات فریت-استرانسیوم در سنتز به روش سل – ژل استفاده کرد [۹]. روکنشگرها اغلب براساس ماهیت گروه آب‌دوست رده‌بندی می‌شوند. گروه سرآب‌دوست می‌تواند آنیونی، کاتیونی، غیریونی و آمفوتری باشد. روکنشگرها کاربردهای مختلفی دارند، برای مثال روکنشگرهای آنیونی بسیار دافع آب هستند و می‌توانند به‌عنوان شوینده و مواد کف کننده در آن استفاده شوند. روکنشگرهای کاتیونی نیز در نرم کننده‌های به کار رفته و اغلب به‌عنوان نگهدارنده برای فرمول‌های دارویی استفاده می‌شوند. هم‌چنین روکنشگرهای غیر یونی از جمله اتیلن‌گلیکول برای تثبیت امولسیون‌های آب/روغن استفاده می‌شوند. از آن‌جاکه روکنشگرهای غیر یونی یونیزه نمی‌شوند، ویژگی‌های آن‌ها نسبت به تغییرات pH محلول بسیار کمتر حساس است. هم-چنین روکنشگرهای غیر یونی به‌دلیل سمی بودن و تحریک بافت، کمتر از روکنشگرهای آنیونی و کاتیونی برای فرمول‌های خوراکی و تزریقی مناسب هستند [۱۰]. به‌طورکلی، روکنشگرها افزون بر موارد بیان شده، کاربردهای بسیار در زمینه‌های مختلف از جمله عرصه شیمیایی، زیست فناوری، دارویی، پاک کننده‌های غیرصابونی، رنگ، جوهر، لوازم آرایشی، آفتکش‌ها، مواد غذایی و پلاستیک دارند [۱۱-۱۴]. نجاتی و همکاران [۱۵] فریت نیکل را با روش گرمابی سنتز کرده و نشان دادند که در حضور روکنشگر، اندازه ذرات، مغناطش اشباع و میدان بازدارندگی مغناطیسی کاهش می‌یابد. کامل عطارکار و همکاران [۱۷،۱۶] اثر روکنشگرهای مختلف را بر فریت مس و نیکل بررسی کرده و دیدند که استفاده از سستاولن (CTAB) در فریت مس باعث کاهش گاف انرژی روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم موجب افزایش آن می‌شود و هم‌چنین، گاف انرژی فریت نیکل با هر دو نوع روکنشگر افزایش می‌یابد. ژیو چن و همکاران [۱۸] اثر حضور مقادیر مختلف اتیلن گلیکول را بر ویژگی‌های ساختاری، فرومغناطیسی و فوتوکاتالیزوری فریت-بیسموت بررسی کرده و توانستند فریت‌بیسموت خالص را در دمای °C ۱۴۰ با اتیلن گلیکول بسازند و ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری آن را بر رنگ رودامین بی (RhB) زیر تابش لامپ ۳۰۰ وات زنون آزمایش کردند که پس از ۴ ساعت، حدود ۵۰ درصد رنگ تخریب گردید. موسوی و همکاران [۱۹] اثر اتیلن‌گلیکول بر ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی و نوری نانوذرات $SrFe_2O_4$ را بررسی کرده و نشان دادند که حضور روکنشگر اندازه ذرات را کاهش و انرژی گاف را افزایش داده است [۱۹]. هم‌چنین نسیبه ملاحسنی [۲۰] اثر پلی اتیلن‌گلیکول با وزن های مولکولی متفاوت بر گاف انرژی نانو ذرات اکسید روی را بررسی کرد و نشان دهنده افزایش گاف انرژی با حضور اتیلن‌گلیکول بود. در این پژوهش، اثر حضور دو روکنشگر اتیلن‌گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر فرآیند تشکیل و هم‌چنین ویژگی‌های ساختاری فریت‌بیسموت تهیه شده در دمای 180 °C با غلظت ۴ مولار به روش گرمابی بررسی شده و هم‌چنین ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری آن بر رنگ قرمز کنگو زیر تابش لامپ ۵۵ وات زنون مورد آزمایش کردیده است.

روش ساخت

فریت‌بیسموت به روش گرمابی، در دمای °C ۱۸۰ و با زمان پخت ۶ ساعت تهیه شد. در این پژوهش، از دو روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم (SDS) و اتیلن‌گلیکول استفاده گردید. نخست، مقدار لازم از KOH برای تهیه محلولی با غلظت ۴ مولار را درون آب یون زدوده ریخته و بر یک همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول همگنی بدست آید. به حلال مورد نظر، مقادیر لازم نیترات بیسموت و نیترات آهن اضافه گردید و اجازه داده شد تا محلول یکنواختی به‌دست آید. سپس مقادیر لازم از روکنشگرها به آن محلول اضافه گردید و پس از مخلوط شدن برای نیم ساعت روی همزن مغناطیسی، مواد به درون اتوکلاو منتقل و به مدت ۶ ساعت در دمای °C ۱۸۰ قرار داده شد. پس از سرد شدن اتوکلاو در دمای اتاق، مواد چند مرتبه با آب یون زدوده و اسید استیک ۱۰ درصد شسته شده و در دمای °C ۹۰ در کوره خشک گردیدند.

در این پژهش برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها با پراش سنج فیلیپس

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.13.3]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.751]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.13.3]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.751]

مدل PW-1830 با پرتو تکفام CuKe (طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) ثبت شد. برای شناسایی و ارزیابی ساختار و فازهای موجود در نمونه‌های سنتز شده، هم‌چنین از طیف سنج تبدیل فوریه- فروسرخ (FTIR) مدلBOMEN/MB101 ساخت شرکت ABB در گستره طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} استفاده شد. از طیف سنجی نوری، مدل Cintra_V_3943 برای اندازه‌گیری جذب نمونه ها در ناحیه UV-vis استفاده گردید.

نتایج و بحث:

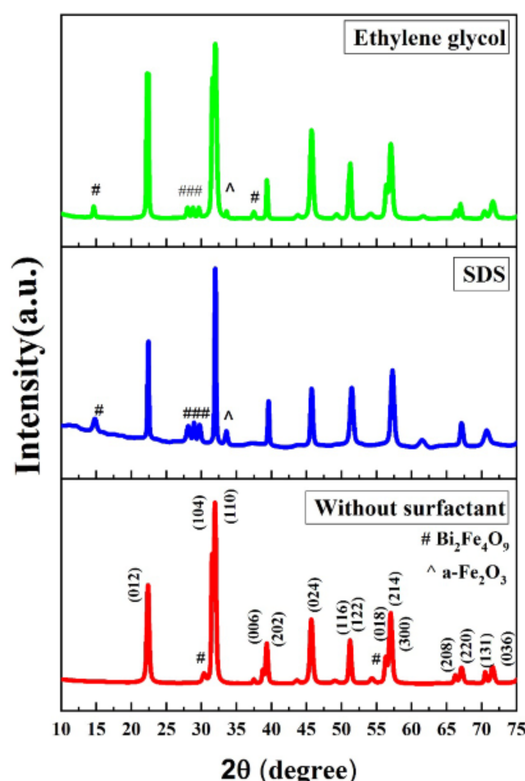
مشخصه‌یابی ساختاری

در شکل ۱، الگوی‌های پراش فریت‌بیسموت تهیه شده به روش گرمابی در دمای ۱۸۰ °C با غلظت ۴ مولار KOH در مدت زمان واکنش ۶ ساعت نشان داده شده است. از مقایسه الگوهای پراش بدست آمده با کارت استاندارد JCPDS:۰۱-۰۸۶-۱۵۱۸ مشخص گردید که نمونه‌ها دارای ساختار پرووسکایت لوزی رخ اعوجاج یافته با گروه فضایی*R3c* هستند. قله‌های به نسبت تیز ظاهر شده برای ذرات فریت‌بیسموت نشان دهنده کیفیت بلوری بالای فراورده‌های پایانی است. البته، مقدار کمی ناخالصی از جمله فازهای $Bi_2Fe_2O_3$ و $Bi_2Fe_4O_9$ در فراورده‌های پایانی دو نمونه ساخته شده در حضور روکنشگر دیده شده است. در الگوهای پراش فریت‌بیسموت ساخته شده در حضور اتیلن‌گلیکول قله‌های حدود ۵۳ و ۵۴ مربوط به فاز ثانویه $Bi_2Fe_4O_9$ است که بدلیل سریع‌تر تبخیر شدن بیسموت نسبت به سایر عناصر و ازدیاد عنصر آهن در طی مراحل سنتز تشکیل می‌گردد. هم‌چنین، مشخص است که افزودن روکنشگر منجر به‌کاهش شدت قله‌های پراش در مقایسه با نمونه بدون روکنشگر می‌شود و این افزایش یا کاهش شدت قله بستگی به‌راستا یا بازآرایی شبکه دارد [۲۱].

اندازهٔ متوسط ریزبلورک‌ها (B) بر پایه قله‌های (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۲۰۲)، (۰۲۴)، (۱۲۲) و (۲۱۴) به کمک رابطهٔ شرر محاسبه شد:

$$B = \frac{0.9\lambda}{L\cos\theta} \quad (۱)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس (λ = ۱/۵۴A)، θ زاویه پراشی قله و L پهنای آن قله در نصف ارتفاع بیشینه است. اندازه متوسط ریز بلورک‌ها، نانوذرات و درصد فازها در جدول ۱ آورده شده است.



شکل۱ الگوی XRD فریت‌بیسموت، بدون روکنشگر و در حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول(قله‌هایی که با نشانه مشخص نشده‌اند مربوط به فاز اصلی فریت‌بیسموت هستند).

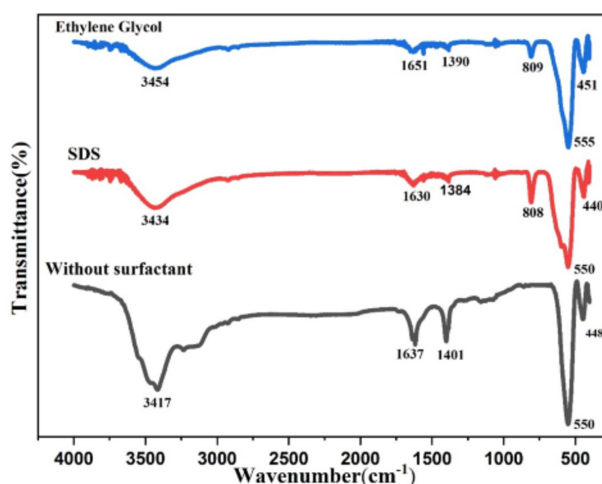
جدول۱ درصد فازها، اندازه نانوبلورک‌ها و نانوذرات نمونه‌های تهیه شده.

اندازه نانو بلورک (nm)	اندازه نانو ذره (nm)	درصد فازهای ناخالصی ($Bi_2Fe_4O_9$ و $Bi_2Fe_2O_3$)	درصد فاز خالص $BiFeO_3$	نمونه
۲۷	۹۳	۲٫۳۷	۹۷٫۶۳	نمونه بدون روکنشگر
۳۸	۶۲	۹٫۳۳	۹۰٫۶۷	نمونه با سولفات دو دسیل سدیم
۳۱	۸۰	۱۰٫۵۸	۸۹٫۴۲	نمونه با اتیلن گلیکول

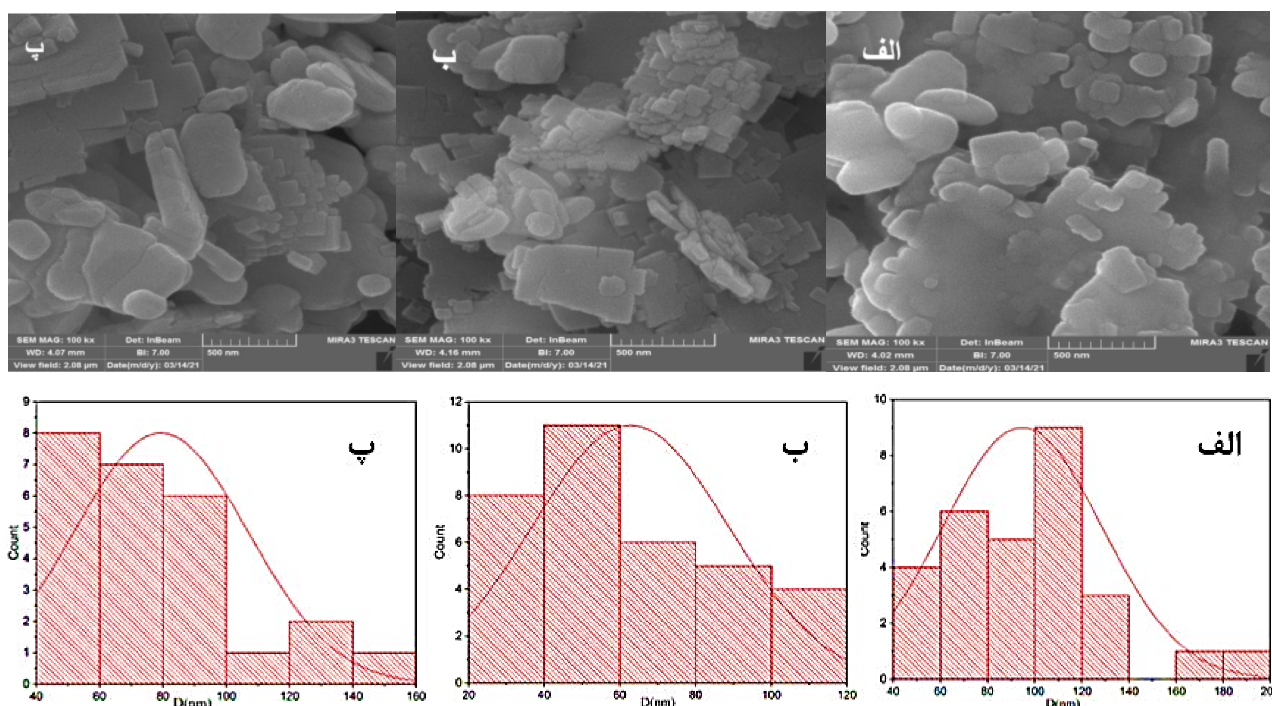
طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) که یک روش بسیار مفید برای شناسایی، بررسی کیفی و تعیین مقادیر اجزای تشکیل دهنده مواد است، به تأیید تشکیل ساختارها در فریت‌ها کمک می‌کند. در شکل ۲، طیف FT-IR نمونه‌های ساخته شده نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، قله‌های تیزی در گستره بین $^{-1}$۴۰۰-۷۰۰cm وجود دارد که به پیوندهای موجود در اکسیدهای فلزی مربوط می‌شود. پیوندهای کششی پادمتقارن و خمشی Fe-O در گستره $^{-1}$۴۰۰-۶۰۰cm از مشخصه‌های گروه‌های FeO_6 در سیستم‌های پرووسکایتی است. نوارهای جذبی حدود ۴۵۰ و $^{-1}$۸۱۵cm مربوط به ارتعاش‌های کششی Fe-O و نوارهای جذبی حدود $^{-1}$۵۵۰cm ناشی از ارتعاش‌های خمشی O-Fe-O و از ویژگی‌های هشت‌وجهی گروه FeO_6 در ساختارهای پرووسکایت است. از این رو، همه نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش دارای ساختار پرووسکایت هستند که با تک‌فاز بودن نمونه‌های بدون روکنشگر براساس الگوهای پراش همخوانی کامل دارد. هم‌چنین نوار جذبی حدود $^{-1}$ ۱۳۹۸ cm مربوط به ارتعاش‌های کششی NO^{-3} است [۲۲-۲۵]. نوار جذبی پهن در گستره $3000\text{-}3600cm^{-1}$ نیز در برخی از نمونه‌ها مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و بیانگر وجود رطوبت در نمونه‌هاست [۲۶].

از آن‌جا که عمق دره‌ها نشان دهندهٔ مقدار پیوندها در هر نمونه است و در نمونه ساخته شده بدون روکنشگر این عمق بیشتر است، این نمونه دارای ساختار با نقص بسیار کم است.

در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نانوذرات فریت‌بیسموت سنتز شده در دمای ۱۸۰ °C با غلظت ۴ مولار KOH نشان داده شده است. دیده می‌شود که حضور روکنشگر باعث تشکیل ساختار منظم‌تر شده است. اندازه ذرات نیز در حضور روکنشگر کاهش یافته است، زیرا مولکول‌های روکنشگر سرعت رشد ذرات را کاهش داده و منجر به‌تشکیل نانوذرات کوچکتر شده‌اند [۲۷] . با برنامه دیجیمایزر میانگین اندازه ذرات برای نمونه بدون روکنشگر حدود ۹۳ نانومتر، برای نمونه همراه با روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم حدود ۶۲ نانومتر و برای نمونه با اتیلن‌گلیکول حدود ۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. دلیل کاهش اندازه ذرات در حضور روکنشگرها آن است که آنها از کلوخه‌ای شدن و انباشت نانو ذرات و تشکیل ذرات بزرگتر جلوگیری می‌کنند. چنان که در شکل۳ دیده می‌شود، ذرات به شدت تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند و بهم چسبیدن دانه‌ها به‌دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات است.



شکل۲ طیف‌های FT-IR فریت‌بیسموت بدون روکنشگر حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



شکل۳ تصاویر FESEM فریت‌بیسموت الف) بدون روکنشگر، ب) در حضور سولفات دو دسیل سدیم و پ) در حضور اتیلن گلیکول به‌همراه نمودار فراوانی آن‌ها.

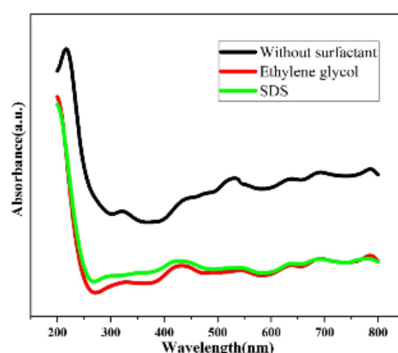
ویژگی‌های نوری

برای بررسی ویژگی‌های نوری از جمله محاسبه گاف انرژی نوری، طیف جذبی UV-vis درگستره طول موج nm ۸۰۰-۲۰۰ برای نانو ذرات فریت‌بیسموت تهیه شد. به این منظور، ۰/۰۱ گرم فریت‌بیسموت در ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امصوتی قرار گرفت و سپس طیف جذب آن اندازه‌گیری شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش بیشینه جذب نوری از طول موج ۲۱۶/۷۲ نانومتر برای نمونه بدون روکنشگر به طول موج ۲۰۰/۱۲ نانومتر برای هر دو نمونه با روکنشگر در این شکل دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به کاهش اندازه ذرات باشد. بنابراین کاهش اندازه ذرات موجب جذب در انرژی‌های بالاتر و طول موج کمتر است که به این پدیده، جابجایی آبی گفته می‌شود [۲۸]. برای تعیین گاف انرژی نوری (Eg)، از داده‌های جذب UV-vis(α) و رابطه تاؤک استفاده شد:

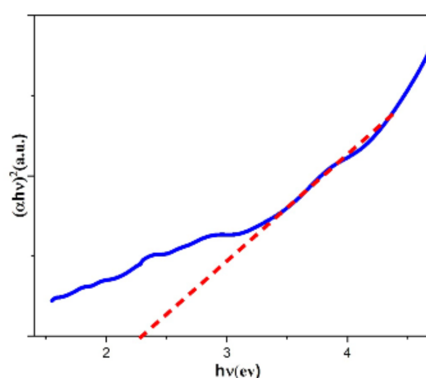
$$(\alpha h\nu)^2=K(h\nu-Eg) \quad (۲)$$

در این رابطه، hν انرژی فوتون فرودی و K یک ضریب ثابت است. مقدار گاف نوری برای هر دو نمونه در حضور روکنشگر حدود ۱/۶ الکترون‌ولت بدست آمد (شکل‌های ۵ تا ۷) که با نتایج گزارش شده همخوانی دارد.

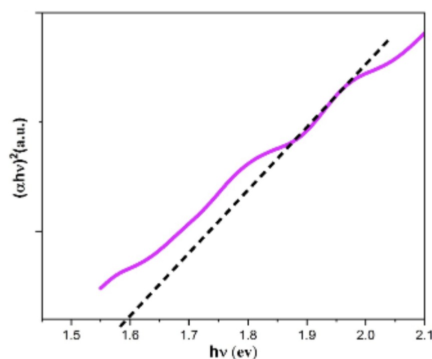
رنگ قرمز کنگو به عنوان یک ماده رنگی برای سنجش فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت‌بیسموت، انتخاب شد. به این منظور، نخست محلول رنگ قرمز کنگو با غلظت ppm ۱۰ تهیه گردید و هر یک از نانوذرات تولیدی با ۵mg/ml محلول رنگی در حال هم‌زدن اضافه شد. سپس، نمونه طی فرآیند فوتوکاتالیزوری در یک فوتوراکتور در تاریکی قرار داده و پس از مدت زمان جذب، با فاصله‌ای مشخص زیر نور مرئی با توان ۵۵ وات قرار داده شد. در همه مدت تابش، سوسپانسیون روی یک همزن با سرعت ۶۰۰rpm قرار داشت. میزان جذب رنگ قرمز کنگو با طیف‌سنج UV-vis اندازه‌گیری شد.



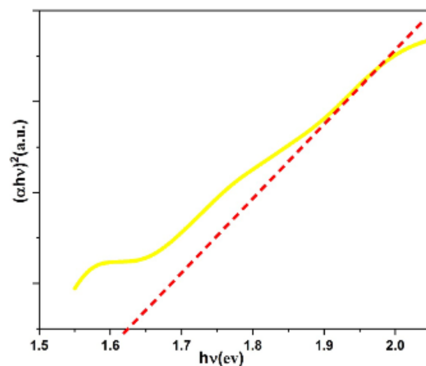
شکل۴ نمودارهای جذب نسبت به طول موج برای نمونه‌های فریت‌بیسموت بدون روکنشگر و در حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



شکل۵ نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به $h\upsilon$ برای فریت بیسموت بدون روکنشگر.



شکل۶ نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به $h\upsilon$ برای فریت بیسموت تهیه شده درحضور سولفات دو دسیل سدیم.



شکل۷ نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به $h\upsilon$ برای فریت بیسموت تهیه شده در حضور اتیلن گلیکول.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.13.3]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.751]

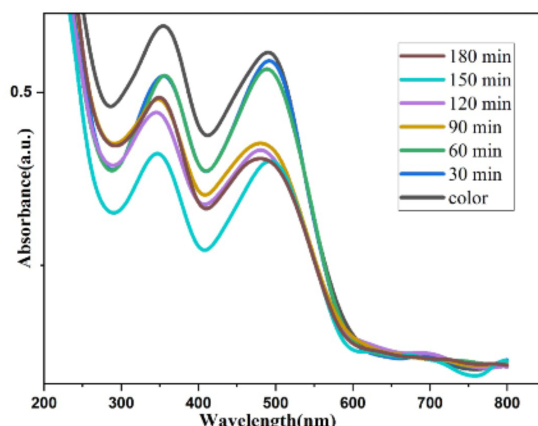
میزان تعادل جذب و واجذب رنگ قرمز کنگو توسط فریت-بیسموت در تاریکی به مدت ۴۵ دقیقه بود و بنابراین زمان تعادل ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد. پس از به تعادل رسیدن، نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ دقیقه در معرض تابش نور مرئی قرار داده شدند. شکل‌های ۸ تا ۱۰ کاهش جذب رنگ قرمز کنگو توسط فریت‌بیسموت در معرض تابش نور مرئی را نشان می-دهند. چنان که دیده می‌شود، غلظت رنگ به مقدار ۸۰ درصد توسط نانو ذرات تهیه شده با سولفات دو دسیل سدیم از بین رفته است.

شکل ۱۱ مقدار غلظت نهایی رنگ به غلظت اولیه آن (C/C_0) را نسبت به مدت زمان تابش نور مرئی نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، بیشترین میزان فرایند تجزیه رنگ مربوط به نانوذرات تهیه شده با روکنشگر سولفات دو دسیل سدیم بوده پس از گذشت ۱۸۰min حدود ۸۰٪ رنگ تجزیه گردیده است. هم‌چنین میزان تجزیه رنگ در نانوذرات تهیه شده با اتیلن‌گلیکول نسبت به غلظت اولیه رنگ حدود ۶۰ درصد و بدون حضور روکنشگر حدود ۳۰ درصد است. هم-چنین حرکت شناسی تخریب نوری براساس یک مدل جنبشی واکنش درجه اول و با رابطه زیر ارزیابی شد.

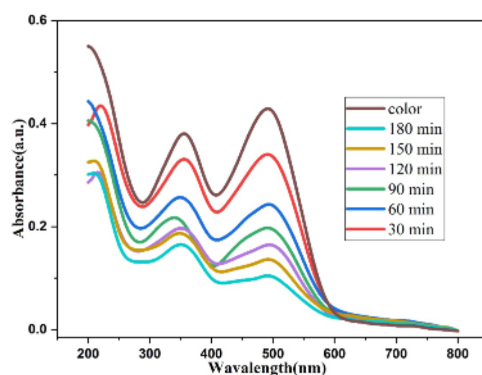
$$Ln\frac{C}{C_0} = -Kt \qquad (۳)$$

در این رابطه، C_0، C و K به‌ترتیب، غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو، غلظت آن پس از زمان t و سرعت تجزیه هستند [۲۹]. شکل۱۲ تغییرات لگاریتمی غلظت نسبی رنگ قرمز کنگو با زمان فرآیند را نشان می‌دهد. ثابت آهنگ تجزیه رنگ توسط نمونه با توجه به شیب نمودارها تعیین گردید. این مقدار برای نمونه بدون روکنشگر، برابر با ۰٫۰۰۲۱ min^{-1} و برای نمونه-های با روکنشگرهای سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن‌گلیکول به ترتیب ۰٫۰۰۷۶ و ۰٫۰۰۵۱min^{-1} به‌دست آمد .خطی بودن این تغییرات به معنی آن است که تجزیه رنگ قرمز کنگو با تقریب خوبی از معادله مرتبه اول لانگمویر- هیشلوود پیروی می‌کند. دلیل فعالیت فوتوکاتالیزوری بالاتر فریت‌بیسموت-اتیلن‌گلیکول و فریت بیسموت - سولفات دو دسیل سدیم در ادامه توضیح داده می‌شود.

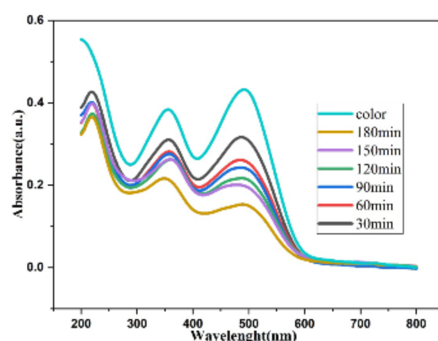
هنگامی که کاتالیزورها پرتوی فرابنفش یا مرئی را از منبع روشنایی جذب می‌کنند، الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت آن برانگیخته شده و به نوار رسانش منتقل می‌شوند و در نتیجه جفت الکترون- حفره ایجاد می‌شود. سپس جفت الکترون-حفره به‌سمت سطح کاتالیزور حرکت کرده و در آنجا با واکنش دهنده‌های آلی جذب شده روی سطح واکنش می‌دهند و سرانجام منجر به‌تجزیه واکنش دهنده‌های آلی می‌شوند [۳۰،۳۱]. طی این فرآیند، به‌دلیل تخریب واکنش دهنده‌ها، اغلب بازترکیب الکترون- حفره ایجاد شده ممکن است به کندی انجام شود. از این رو، کارایی فوتوکاتالیزوری بستگی زیادی به میزان انتقال الکترون- حفره برانگیخته از سطوح انرژی به‌سطح بلور دارد. چنانکه پیشتر بیان شد، برای واکنش با معرف‌های آلی در فرآیند کاتالیزوری، جفت الکترون- حفره‌ها باید به‌سطح فوتوکاتالیزور منتقل شوند و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری شود. چنانکه می‌دانیم، با کاهش اندازه ذرات فریت‌بیسموت در حضور روکنشگر، میزان باز ترکیب الکترون-حفره‌ها پیش از رسیدن به‌سطح فوتوکاتالیزور، درطول بلور کاهش می‌یابد [۳۲،۳۳]. در مقابل، اندازه بزرگ ذرات می‌تواند به سرعت بازترکیب جفت الکترون- حفره بافزاید [۳۴]. افزون بر این، هرچه ذره کوچک‌تر باشد، اتم‌های سطح بیشتری وجود دارند که برای جذب نور مرئی بسیار ارجحیت دارند [۳۵].



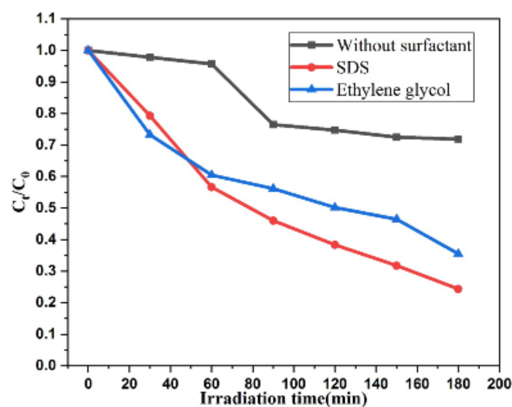
شکل۸ .نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت ۱۰ppmتوسط فریت بیسموت بدون حضور روکنشگر.



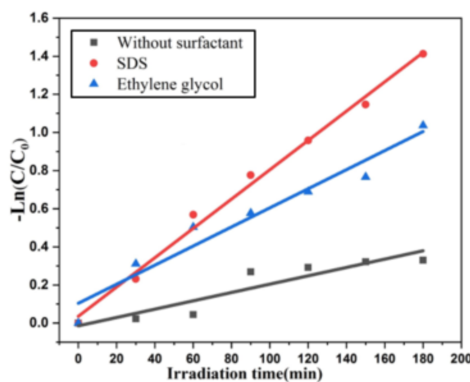
شکل۹ نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت ۱۰ppm توسط فریت بیسموت با حضور سولفات دو دسیل سدیم.



شکل۱۰ نمودار جذب رنگ قرمز کنگو در غلظت ۱۰ppm توسط فریت بیسموت با حضور اتیلن گلیکول.



شکل۱۱ نمودار تغییرات C/C_0 نسبت به زمان تابش نور مرئی برای رنگ قرمز کنگو بدون روکنشگر و در حضور سولفات دو دسیل سدیم و اتیلن گلیکول.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات $-\mathrm{Ln}\ (C/C_0)$ نسبت به زمان تابش نور مرئی برای رنگ قرمز کنگو

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.13.3]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.751]

برداشت

در این پژوهش، اثر حضور روکنشگرهای اتیلن‌گلیکول و سولفات دو دسیل سدیم بر ویژگی‌های ساختاری و فوتوکاتالیزوری چندفروئی فریت‌بیسموت بررسی شد. با توجه به نتایج XRD، فاز خالص فریت‌بیسموت با غلظت ۴ مولار و دمای واکنش $^{\circ}C$ ۱۸۰ بدون حضور روکنشگر ساخته شد. تصاویر FESEM هم‌چنین نشان داد که ذرات نانومتری هستند، ولی به شدت تمایل به‌کلوخه‌ای شدن دارند (به‌هم چسبیدن دانه‌ها به‌واسطه انرژی سطحی بالای نانوذرات). حضور روکنشگر از کلوخه‌ای شدن بیشتر ذرات جلوگیری کرده که نتایج آن در ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری دیده شد. طیف‌سنجی FT-IR نیز نشان داد که فریت‌بیسموت با ساختار پرووسکایت و نقص بسیار کم در نبود روکنشگر ساخته شده است. ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری آن در ۱۰ppm رنگ قرمز کنگو بررسی گردید و دیده شد که این نمونه‌ها دارای گاف نوری حدود ۱٫۶ الکترون ولت هستند. هم‌چنین نمونه ساخته شده در حضور سولفات دو دسیل سدیم بیشترین میزان تخریب رنگ قرمز کنگو را از خود نشان داد.

مراجع

[1] Schmid H., *“Multi-ferroicmagnetoelectric,.”* Ferroelectrics 162, 317-338 (1994).

[2] Biasotto G., Simões A. Z., Foschin C., *" A novel synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles"* Processing and Application of Ceramics 5 ,171–179 (2011).

[3] Wei W., Xuan H., Wang L., Zhang Y., Shen K., *"The magnetoelectric coupling in rhombohedral–tetragonal phases coexisted Bi0.84Ba0.20FeO3",* Physica B: Condensed mater 407, 2243 (2012).

[4] Makhdoom A. R., Akhtar M. J., Rafiq M. A., *" Investigation of Transport Behavior in Ba Doped $BiFeO_3$,"*, Ceramics International,No. 38, 3829 (2012).

[5] Ruette B., Zvyagin S., Pyatakov A. P., Bush A., Li, Belotelov J.F. V. I., Viehland D., *“Magnetic-Field-Induced Phase Transition in $BiFeO_3$ Observed by High-Field Electron Spin Resonance: Cycloidal to Homogeneous Spin Order,”* Physics Review B, 69, 064114-064117 (2004).

[6] K. H. Wu, Y.C. Chang, T.C. Chang, Y.S. Chiu, T.R. Wu, *"Effect of SiO_2 content and solution pH IN raw materials on Ni-Zn ferrite magnetic properties",* J. Magn. Magn. Mater. 283, 380–384 (2004).

[7] Wu W., Z.h. Jiang Ch., Roy V.A.L., *"Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications,"* Nanoscale 8, 19421–19474 (2016).

[8] Bayoumy W.A.A., *"Synthesis and characterization of nano-crystalline Zn-substituted Mg–Ni–Fe–Cr ferrites via surfactant-assisted route",* J. Mol. Struct. 1056–1057, 285–291 (2014).

[9] Fernández Cirelli A., Ojeda C., Castro M.J.L., Salgot M., *“Surfactants in sludgeamended agricultural soils*”, a review, Environ. Chem. Lett. 6, 135–148 (2008).

[10] Mahato R.I., Narang A.S., *"Pharmaceutical Dosage Forms and Drug Deliver*y ,"CRC Press, 180–191(2011).

[11] Dominguez A., Fernandez A., Gonzalez N., Iglesias E., Montenegro L., *"Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques",* J. Chem. Educ. 74, 1227 (1997).

[12] Forney C.E., Glatz Ch.E., *"Extraction of charged fusion proteins in reversed micelles: comparison between different surfactant systems,"* Biotech. Prog. 11, 260–264 (1995).

[13] Kang K. H., Un H., Kim, K.H. Lim, N.H. Jeong, *"Mixed micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyltrimethyl ammonium chloride",* Bull.Kore. Chem. Soc. 22, 1009–1014 (2001).

[14] Malik M.A., Khan Z., *"Permanganate transfer and reduction by D-glucose in benzene–cetyltrimethylammoniumbromide aqueous solution: a kinetic study",* Int. J.Chem. Kinet. 40, 496–503 (2008).

[15] Nejati K., Zabihi R., *"Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method",* Chem. Cent. J. 6, 23 (2012).

[16] Kamel Attar Kar M., Manteghi F., Fazaeli R., *"Investigation of effect of using organic surfactant in structural properties of CuFe2O4 nanoparticles",* The 19th Int.Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (2015).

[17] Kamel Attar Kar M., Manteghi F., Fazaeli R., *"Synthesis of NiFe2O4 nanoparticles by organic surfactants-assisted sol-gel auto-combustion method, characterization and determination of band gap",* The 19th Int. Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. (2015).

[26] Simões A.Z., Stojanovic B.D., Ramirez M.A., Cavalheiro A.A., Longo E., Varela J.A., *"Lanthanum-doped$Bi_4Ti_3O_{12}$ prepared by the soft chemical method: Rietveld analysis and piezoelectric properties",* Ceram. Int., 34, 257–261 (2008)

[27] Akbari S., Masoudpanah S.M., Mirkazemi S.M., Aliyan N., *"PVA assisted coprecipitation synthesis and characterization of MgFe2O4 nanoparticles"*, Ceram.Int. 43, 6263–6267 (2017).

[28] Simchi A., *" Introduction to Nanoparticles: Properties, Methods of produce and Application",* publication university sharif, Iran, (2008).

[29] Kazeminezhad I., Sadollahkhani A., *"Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles",* Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27, 4206-4215 (2016).

[30] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., *"Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides",* Science 293, 269–271 (2001).

[31] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., *" Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis",* Chem.Rev. 95, 69–96 (1995)

[32] Li S., Lin Y. H., Zhang B. P., Wang Y., Nan C. W., *"Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured $BiFeO_3$ particles,"* Journal of Applied Physics 105, 056105 (2009).

[33] Zhang Z.B., Wang C.C., Zakaria R., Ying J.Y., *" Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO_2-Based Photocatalysts,"* J. Phys. Chem. B102, 10871–10878 (1998).

[34] Baiju K.V., Shukla S., Sandhya K.S., James J., Warrier K.G.K., *"Photocatalytic Activity of Sol-Gel Derived NanocrystallineTitania",* J. Phys. Chem. C 111, 7612-7622, 2007 (3.396).

[35] Chen X., Shen S., Guo L., Mao S.S., *"Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation"* Chem. Rev. 110, 6503–6570 (2010).

[18] Chen Zh., Jin W., Lu Zh., *"Ferromagnetic and photocatalytic properties of pure BiFeO3 powders synthesized by ethylene glycol assisted hydrothermal",* J Mater Sci: Mater Electron method, 16 November (2014).

[19] Mousavi Ghahfarokhi S.E., Mohammadzadeh Shobegar E., *" An investigation of the ethylene glycol surfactant on the structural, microstructure,magnetic and optical properties of SrFe2O4 nanoparticles",* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 16 September (2019).

[20] molahasani N., *"Effect of polyethylene glycol with different molecular weights on the energy gap of zinc oxide nanoparticles "*, 7th International Conference of the Chemistry and Chemical Engineering, Tehran , July, (2020).

[21] Kumari L., Li W.Z., Kulkarni Sh., Wu K.H., Chen W., Wang Ch., Vannoy Ch.H., Leblanc R.M., *"Effect of surfactants on the structure and morphology of magnesiumborate hydroxide nanowhiskers synthesized by hydrothermal route",* Nanoscale Res.Lett. 5, 149–157 (2010).

[22] Andoulsi R., Horchani-Naifer K., Ferid M., *"Structural and electrical properties of calcium substituted lanthanum ferrite powders",* J. Powder Technol. 230, 183-187 (2012).

[23] Ghosh S., Dasgupta S., Sen A., Maiti H. S., *"Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route",* J. Am. Ceram. Soc, 88, 1349–1352 (2005).

[24] Muneeswaran M., Jegatheesan P., Giridharan N. V., *"Synthesis of nanosized BiFeO3 powders by co-precipitation",* J. Exp. Nanosci., 8, 341-346 (2013).

[25] Farhadi S., Zaidi M., *"Bismuth ferrite (BiFeO3) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions",* J. Mol. Catal. A: Chem. 299, 18–25 (2009).